

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-528057

(P2011-528057A)

(43) 公表日 平成23年11月10日 (2011.11.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 J 5/00 (2006.01)	C 0 9 J 5/00	4 F 1 0 0
C 0 9 J 201/02 (2006.01)	C 0 9 J 201/02	4 J 0 4 0
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	D

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2011-517967 (P2011-517967)	(71) 出願人	505005522
(86) (22) 出願日	平成21年7月1日 (2009.7.1)		アルケマ フランス
(85) 翻訳文提出日	平成22年11月22日 (2010.11.22)		フランス国エフ92700コロンブ、リュ ・デスティエンヌ・ドルブ、420
(86) 国際出願番号	PCT/FR2009/051275	(74) 代理人	100092277
(87) 国際公開番号	W02010/007292		弁理士 越場 隆
(87) 国際公開日	平成22年1月21日 (2010.1.21)	(74) 代理人	100155446
(31) 優先権主張番号	0854833		弁理士 越場 洋
(32) 優先日	平成20年7月16日 (2008.7.16)	(72) 発明者	デュルベクトール, ブルーノ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス国 27300 ベルネ リュー イル ド フランス 12
		(72) 発明者	ユスタシュ, ルネーポール
			フランス国 27170 コンボン リュー ー デュ ラ フォルジュ 27
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 少なくとも一方が (TPE-PA) 材料から成る2つの基材を結合する水溶性接着剤を用いた接合でのカプセル化接着促進剤の使用

(57) 【要約】

【課題】カプセル化した接着促進剤 (P) の有効量の、第1の基材 (S1) の表面を第2の基材 (S2) の表面に結合するための水溶性接着剤での使用。

【解決手段】2つの基材の少なくとも一方 (S1) は少なくとも一種の熱可塑性エラストマー (TPE) および／または少なくとも一種のポリアミド (PA) から成る材料 (TPE-PA) であり、上記のカプセル化した接着促進剤 (P) は少なくとも2つのイソシアネート基を有する少なくとも一種の有機分子を含み、上記の少なくとも2つのイソシアネート基は上記有機分子のカプセル化によってブロックされている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2つの基材の少なくとも一方（S1）は少なくとも一種の熱可塑性エラストマー（TPE）および／または少なくとも一種のポリアミド（PA）から成る材料（TPE-PA）である、第1の基材（S1）の表面を第2の基材（S2）の表面に結合するための水溶性接着剤での、有効量のカプセル化した接着促進剤（P）の使用であって、上記カプセル化した接着促進剤（P）は少なくとも2つのイソシアネート基を有する少なくとも一種の有機分子を含み、上記の少なくとも2つのイソシアネート基は上記有機分子のカプセル化によってブロックされていることを特徴とする使用。

【請求項 2】

上記の水溶性接着剤の層が少なくとも一層の水溶性プライマーの層および／または少なくとも一層の水溶性接着剤の層とから成り、上記水溶性プライマーおよび／または水溶性接着剤の層中で使用される上記のカプセル化した接着促進剤（P）の量は接着剤全体の重量に対活性物質の重量で0.5%～20%、好ましくは活性物質の重量で0.5%～10%である、請求項1に記載の使用。

【請求項 3】

上記の接着剤および／またはプライマーが下記（1）と（2）から成る二成分形である請求項2に記載の使用：

（1）イソシアネート基と反応可能な、水中に溶液化または分散された、官能化されていてもよい樹脂から成る第1成分、

（2）ブロックされていてもよい脂肪族イソシアネート基を有する少なくとも一つの分子および／または少なくとも一種の上記カプセル化された接着促進剤（P）から成る、水中に溶液化または分散された架橋剤から成る第2成分。

【請求項 4】

第1成分および第2成分が直ちに使用可能な接着剤および／またはプライマーの一成分組成物中に含まれている請求項3に記載の使用。

【請求項 5】

カプセル化した接着促進剤（P）が4,4'-メチレンジ（フェニルイソシアネート）（MDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、トリレンジイソシアネート（TDI）、トリレンジイソシアネート-ウレチジオール（TDI-U）、TDI-尿素、ナフタリン-1,5-ジイソシアネート（NDI）、3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアネート（TODI）、IPDIイソシアヌレート（IPDI-T）およびこれらの混合物の中から選択されるイソシアネート基を有する芳香族有機化合物分子の少なくとも一つから成る請求項1～4のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 6】

カプセル化した接着促進剤が少なくとも一種のTDI型および／またはIPDI型の芳香族イソシアネートから成る請求項1～5のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 7】

上記のカプセル化法が、脂肪族アミンおよびその混合物の中から選択される少なくとも一種のカプセル化促進剤を使用して実行される請求項1～6のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 8】

少なくとも一種のカプセル化促進剤が2-ペンタメチレン-1,5-ジアミンおよびその異性体および同族体、例えば1,6-ヘキサメチレンジアミン、ジ-sec-ブチルアミン、エチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、メチルノナンジアミン、イソホロンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンまたはアルカノールアミンおよびジアミン、例えばエタノールアミンまたはジエタノールアミンの中から選択される請求項1～7のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 9】

少なくとも一種のTPEがCOPEおよび／またはTPUおよび／またはPEBAおよび／またはこれらの混合物の中から選択される請求項1～8のいずれか一項に記載の使用。

【請求項10】

基材S1の材料と基材S2の材料とが同じ種類の化学物質から成る請求項1～9のいずれか一項に記載の使用。

【請求項11】

基材S1の材料と基材S2の材料が互いに異なる種類の中から選択され、S2がTPE、ホモポリマーおよびコポリマー、例えばポリオレフィン、ポリアミン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエステルエーテル、ポリイミド、ポリカーボネート、フェノール樹脂、架橋または未架橋のポリウレタン、特にその発泡体、ポリ（エチレンー酢酸ビニール）、天然または合成のエラストマー、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンーブタジエンスチレン（SBS）、スチレンーブタジエンーアクリロニトリル（SBN）、ポリアクリロニトリル、天然または合成の繊維、特に有機ポリマー繊維、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリビニールアルコール、ポリ酢酸ビニール、ポリ塩化ビニールまたはポリアミドから成る繊維、ガラス繊維または炭素繊維から成る繊維、例えば皮、紙またはカードのような材料およびこれらの混合物の中から選択される請求項1～9のいずれか一項に記載の使用。

10

【請求項12】

下記の(a)～(f)の段階を下記の順番で有することを特徴とする、基材の少なくとも一方が少なくとも一種の熱可塑性エラストマー、TPEおよび／または少なくとも一種のポリアミド（PA）から成る材料（TPE-PA）で形成され2つの基材S1とS2とを水溶性接着剤を用いて結合する方法：

20

- (a) (TPE-PA) 基材の表面を清浄液で清浄し、
- (b) 2枚の基板の少なくとも1方の表面に請求項1～11のいずれか一項に記載の接着促進剤を含む水溶性接着剤を塗布し、
- (c) 60℃～150℃の温度で上記接着剤を加熱し、
- (d) 一方の基材の水溶性接着剤を有する上記表面を他の基材の表面と接触させて、両者の間に水溶性接着剤を有する2つの基材から成る組立体を形成し、
- (e) この組立体をプレスし、
- (f) プレスの圧力を開放した後に、積層物の形で組立体を回収する。

30

【請求項13】

水溶性接着剤を塗布する段階（b）が下記の(b1)と(b2)から成る請求項12に記載の方法：

- (b1) カプセル化した非常に反応の高い芳香族イソシアネートをベースにした接着促進剤Pを含むプライマーの層を塗布し、
- (b2) 反応性の低いブロックされていない脂肪族イソシアネートをベースにした二成分型の接着剤の層を塗布する。

【請求項14】

請求項1～11のいずれか一項に記載の少なくとも一種のカプセル化された接着促進剤を含む水溶性接着剤（J）によって互いに接着された第1の基材（S1）と第2の基材（S2）とを有する積層製品、特に履物のソール。

40

【請求項15】

基材の少なくとも一方が少なくとも一種の熱可塑性エラストマー（TPE）および／または少なくとも一種のポリアミド（PA）から成る材料（TPE-PA）で構成され、接着剤が請求項1～11のいずれか一項に記載のカプセル化した接着促進剤を含むことを特徴とする、第2の基材（S2）の表面に第1の基材（S1）の表面を結合するための水溶性接着剤。

【請求項16】

上記の少なくとも一種のTPE-PA基材が少なくとも一種のアモルファスまたは擬似アモルファスのTPEおよび／またはアモルファスまたは擬似アモルファスなポリアミドから成る材料から成る、請求項1～11のいずれか一項に記載の使用。

50

【請求項 17】

上記材料全体の重量の5%~70%がアモルファスまたは擬似アモルファスのTPEおよび／またはアモルファスまたは擬似アモルファスのポリアミドである請求項16に記載の使用。

【請求項 18】

上記の少なくとも一種のアモルファまたは擬似アモルファスのTPEがアモルファまたは擬似アモルファスのCOPEおよび／またはアモルファスまたは擬似アモルファスのTPUおよび／またはアモルファスまたは擬似アモルファスのPEBAの中から選択される請求項16または請求項17に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、熱可塑性エラストマー（ThermoPlastic Elastomer, TPE）および／またはポリアミド（PA）のホモポリマーまたはコポリマーをベースにした第1の基材S1を第2の基材S2（基材S1およびS2は互いに同じ種類でも、異なる種類でもよい）へ接着剤を用いて結合する方法に関するものである。

（TPE-PA）は基材S1用の組成を表す場合と、基材S1とS2が互いに同じ種類の場合には基材S2用の組成を表す場合がある。また、（TPE-PA）基材という用語は、少なくとも一種のエラストマーTPEと少なくとも一種のPAから成る基材または少なくとも一種のTPEと少なくとも一種のPAとの混合物から成る基材を意味する。

【0002】

20

本発明はさらに、水溶性接着剤によって上記基材S1とS2とを結合して形成される積層（ラミネート）製品にも関するものである。

水溶性接着剤という用語は、（TPE-PA）基材上に層状に使用されるプライマーおよび／または水溶性接着剤の組成物で、有機溶媒の含有量が5%以下のものを意味する。

本発明はさらに、上記積層体の製造方法と、その履物産業での使用、特に靴底、特に、スポーツシューズのソールの製造での使用にも関するものである。

【背景技術】

【0003】

履物業界の主要な技術の一つは互いに化学的種類および機械的性質が異なる複数の材料を結合する接着方法に関する専門知識である。この技術は特に新しい材料が使用されるスポーツシューズの靴底を製造する場合に重要である。このニーズは一般にスポーツシューズとの関係が大きい運転性能に対する必要性から生じている。

30

【0004】

過去10年間にTPE-PAをベースにした材料、例えばアルケマ（Arkema）社からPebax（登録商標）およびRilsan（登録商標）の商標で市販の材料はその機械特性、特にその例外的な弾性回復特性によって、ハイエンドの履物の分野、特にスポーツシューズの分野においてますます人気を集めている。

【0005】

この材料から成る基材、特にスポーツシューズのソールを製造するためのポリアミド・ブロック・ポリエーテル・コポリマーは一般に粘着性結合材料を使用して他の基材に結合、一体化される。

40

【0006】

一般に、この種の基材の積層体を作るための結合には少なくとも下記の操作が必要である：

（1）被結合基材の表面を清浄にする。例えばメチルエチルケトン（MEK）のような有機溶媒または水溶性清浄液で清浄する。

（2）溶剤または水溶液の接着剤の層をもTPE-PA基材（S1）の少なくとも結合表面に、一般にブラシを使用して塗布する。この場合、必要に応じて一般に溶剤型のプライマーを塗布することができる。

（3）2つの基材を接触させる。

50

(4) 組立体に押圧力を加えて結合させる。

【0007】

従来のプライマーおよび接着剤組成物ではこの結合時に多量の有機溶媒の蒸発させる。履物用積層体の製作時に履物の接着に使用される接着剤の平均量は5gであり、プライマー組成物の量は3gであり、蒸発量は一つの履物あたり2.9gであるの見積もられる。1日当たり10000足の履物を生産する生産設備の1日当たり全溶剤放出量は29kgになる。

【0008】

水溶性ベースの粘着剤を使用することで上記の欠点は軽減できるが、残念なことに、TP E-PAをベースにした基材に対する剥離力で表した結合強度および接着品質は従来の積層の最適状態から遠く離れている。すなわち、平均硬度が55~70ショアDであるポリアミドブロッカーポリエーテル・コポリマー（例えばPebax（登録商標）55-1、Pebax（登録商標）70-1）から成る基材の剥離力は約0.5kg/cm~3kg/cmの低い範囲である。それに対して履物製造業者が要求する剥離力は3kg/cm以上である。一般に、水溶性接着剤を用いた結合は大変難しく、大抵の場合、TPE基材には全くまたはほとんど接着せず、TPE基材と相溶性がなくかほとんど無い。

【0009】

TP-PA基材に接着可能な水溶性接着剤もたまにはあるが、それはエマルジョンの形をした水懸濁性の脂肪族ポリウレタンから成る。その例としてはヘキサメチレン・ジイソシアネート（HDIと略記）で、バイエル社からDesmodur（登録商標）DNの名称で市販されている。このポリウレタンは反応性が低いため、それ単独でTPE支持体上に許容可能な接着力（すなわち、3kg/cm以上の剥離力）で接着させることはできない。

【0010】

基材（TPE-FA）上での接着性を改善するために種々の試みが行なわれている。例えばプライマー組成物中にシラン誘導体のようなポリマーを入れたり、表面処理（例えば炎処理、紫外線処理、コロナ放電処理、プラズマ処理または電子線処理）を行ったりしている。

【0011】

他の方法には化学的処理、例えば酸または塩基の溶液または材料に固有な溶剤を使用して被結合基材を攻撃する処理が含まれる。ポリアミド・ベースのポリマーに特に適した溶剤は例えばメタクレゾールである。メタクレゾールを用いた表面処理はポリアミド基材の表面を変化させ、脂肪族イソシアネートがより簡単にPA表面上に付着できるようになる。しかし、この種の溶剤（メタクレゾール）は非常に毒性がある。さらに、メタクレゾールは他の基材と作用しないため、2つのPA基材を互いに結合する場合にしかこの処理は使用できない。

【0012】

酸または塩基の溶液または溶剤を使用することは、その毒性、生態毒性および／または腐蝕性のため取り扱いが難しい。従って、その使用は制限され、保護、塗布および廃液処理に適切な装置が必要である。多くの場合、中和処理のような化学処理、濯ぎおよび乾燥等の多くの追加の階段が必要になる。これらの全ての階段には廃棄物の問題があり、汚染物が発生する。組立てプロセスでのこれら追加階段はエネルギーを消費し、生産ラインで組立を実行した時に生産性を低下させる。

【0013】

さらに、これらの表面処理では基材表面が変化し、基材の一体性および機械特性が変化する。

反応性が高いポリウレタンも存在し、それらは一般に芳香族であるが、そのままでは水と相溶、溶解せず、水に敏感であるため、水中に分散させることができない。

【0014】

反応性の高いイソシアネート基を有する潜在的な接着剤も存在するが、それらは上記非相溶性の問題を避けるために脂肪族アミンで不活性化されている。この潜在的（latent）接着剤は固体粒子の水性分散液の形をしている。脂肪族アミンがこの固体粒子の表面でイ

ソシアネート基と化学反応して尿素基を作る。不活性化された非反応のイソシアネート基を有する粒子の分散物を架橋の危険性無しにポリウレタン基を有する分子の分散液と混合して「1成分系(monocomponent)」といわれる接着剤組成物を作ることができる。「潜在的(latent)接着剤」という用語は先ず最初に基材に塗布し、それからイソシアネート基が反応性になるのを阻止するために乾燥し、一般に低温で全ての水を蒸発させる接着剤である。従って、予め表面に接着剤が塗布された基材は粘着性(タック)がなく、基材の取扱いおよび保存が簡単にできる。次に、(一般には予め表面に接着剤が塗布された機材を貯蔵、運搬および／または寸法調節した後に)予め表面に接着剤が塗布された基材を加圧成形と熱賦活とを同時に行って結合させる。実際には組立て時に加圧成形によって基材は充分な温度(60℃～90℃)に加熱され、カプセル化したポリウレタンが反応性になる。それから、結合された基材で形成された積層体を冷却させる最後の階段が必要になる。

10

【0015】

この予備塗布とその後の加熱接着を必要とするこの方法は自動車工業または家具工業で一般的に使用されている。すなわち、このプロセスでは一般にローラを用いて基材上に(同一組成中にポリウレタン基とイソシアネート基を有する)一成分型接着剤を連続的に塗布する。

【0016】

その後、ポリウレタン基とイソシアネート基が架橋しないようにするために、活性化しない状態で接着剤を乾燥させ、水を蒸発させる。すなわち、活性化時に予備乾燥をしないと、イソシアネートと直接接触した水がポリウレタンとイソシアネートの通常の架橋反応を妨害する。イソシアネート分子は互いに架橋(自己架橋)して水性媒体中に沈降物を形成する。

20

【0017】

その後は基材を例えばコイル状にして保存する。一般には被結合部材の幾何形状に合わせてこのコイルをカットする。この部材を圧力下に他の基材と接触させ、それと同時に温度を上げて接着剤を活性化させ(すなわち架橋させ)、2つの基材を結合させる。

【0018】

このタイプの結合方法では損害、劣化、変形無しに部品が高圧、高温に耐えることができなければならない、さらに、機械的特性が変化してはならない。さらに、このタイプの2段階の接着プロセス(予備接着と接着)は履物の積層体の製造分野には適していない。特に、上記の潜在的接着プロセスは厚さが厚く、熱に敏感な材料から成る積層体には利用できない。

30

【0019】

すなわち、部品は一般に複雑な形状(生計部品)をしており、多数の段階がある工業的生産ライン上で迅速かつ連続的に接着する必要がある。さらに、部品の形状および材料によっては部品全体を加熱すること、特に加圧成形時に加熱することは必ずしも可能ではない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

本発明の目的は、TPE-PAをベースにした材料の水溶性接着剤への接着性を改善することにある。

40

特に、本発明の目的は直ぐに使用でき、TPE-PAベースの材料を他の任意種類の基材に接着でき、接着レベルが改良され、剥離強度が少なくとも3kg/cm以上でなる水溶性ベースの接着剤組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、実施が容易で、従来法の欠点がなく、特に、溶剤の使用を避けることができ、組立て時間を短縮することができ、基材の機械的特性を変質させない、上記のような積層体を簡単かつ単純に製造する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、TPE-PA材料と水溶性接着剤との接着力を向上させ、プライマーおよび／または接着剤の使用を避けることにある。

50

【0021】

本発明者は、驚くことに、水溶性接着剤において、カプセル化した高い反応性を有するイソシアネート基を有する分子の水性分散液を使用することによって、TPE-PAベースの基材を瞬間的に結合できる、さらに、この基材のを他のタイプの基材への接着力を増加させることができる、ということを発見した。

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明の対象は、カプセル化した接着促進剤(P)の有効量の、第1の基材(S1)の表面を第2の基材(S2)の表面に結合するための水溶性接着剤での使用であって、上記2つの基材の少なくとも一方(S1)は少なくとも一種の熱可塑性エラストマー(TPE)および/または少なくとも一種のポリアミド(PA)から成る材料(TPE-PA)であり、上記のカプセル化した接着促進剤(P)は少なくとも2つのイソシアネート基を有する少なくとも一種の有機分子を含み、上記の少なくとも2つのイソシアネート基は上記有機分子のカプセル化によってブロックされていることを特徴とする使用にある。

【発明を実施するための形態】

【0023】

上記の水溶性接着剤の層は、少なくとも一層の水溶性プライマーの層および/または少なくとも一層の水溶性接着剤の層とから成り、上記水溶性プライマーおよび/または水溶性接着剤中で使用される上記のカプセル化した接着促進剤(P)の量は接着剤全体の重量に対活性物質の重量で0.5%~20%、好ましくは活性物質の重量で0.5%~10%であるのが好ましい。

【0024】

上記の接着剤および/またはプライマーは下記(1)と(2)から成る二成分(bicomponent)形であるのが好ましい:

(1) イソシアネート基と反応可能な、水中に溶液化または分散された、官能化されていてもよい樹脂から成る第1成分、

(2) ブロックされていてもよい脂肪族イソシアネート基を有する少なくとも一つの分子および/または少なくとも一種の上記カプセル化された接着促進剤(P)から成る、水中に溶液化または分散された架橋剤から成る第2成分。

【0025】

第1成分および第2成分は、直ちに使用可能な接着剤および/またはプライマーの一分組成物中に含まれているのが好ましい。

【0026】

カプセル化した接着促進剤(P)は4,4'-メチレンジ(フェニルイソシアネート)(MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、トリレンジイソシアネート-ウレチジオール(TDI-U)、TDI-尿素、ナフタリン-1,5-ジイソシアネート(NDI)、3,3'-ジメチルビスフェニル-4,4'-ジイソシアネート(TODI)、IPDIイソシアヌレート(IPDI-T)およびこれらの混合物の中から選択されるイソシアネート基を有する芳香族有機化合物分子の少なくとも一つから成るのが好ましい。

【0027】

カプセル化した接着促進剤は少なくとも一種のTDI型および/またはIPDI型の芳香族イソシアネートから成るのが好ましい。

【0028】

上記のカプセル化法は、脂肪族アミンおよびその混合物の中から選択される少なくとも一種のカプセル化促進剤を使用して実行するのが好ましい。

【0029】

上記の少なくとも一種のカプセル化促進剤は2-ペンタメチレン-1,5-ジアミンおよびその異性体および同族体の中から選択するのが好ましい。「同族体」とはアミン基を有する分子(アルカン、アルケン、その他)および実質的に同じ炭素原子数、1、2または3つの炭素原子を有するその類似化学構造を有する分子を意味する。この同族体は1,6-

ヘキサメチレンジアミン、ジ-sec-ブチルアミン、エチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、メチルノナンジアミン、イソホロンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンまたはアルカノールアミンおよびジアミン、例えばエタノールアミンまたはジエタノールアミンおよびこれらの混合物であるのが好ましい。

【0030】

少なくとも一種のTPEはCOPEおよび／またはTPUおよび／またはPEBAおよび／またはこれらの混合物の中から選択するのが好ましい。

【0031】

基材S1の材料と基材S2の材料は同じ種類の化学物質から成る、すなわち、基材S1の材料および基材S2の材料がTPE-PAベースの材料であるのが好ましい。この場合、S1およびS2は少なくとも一種の熱可塑性エラストマー（TPE）または少なくとも一種のポリアミド（PA）から成るか、TPEとPAの混合物である。

【0032】

基材S1の材料と基材S2の材料は互いに異なる種類の中から選択できる。S2はTPE、ホモポリマーおよびコポリマー、例えばポリオレフィン、ポリアミン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエステルエーテル、ポリイミド、ポリカーボネート、フェノール樹脂、架橋または未架橋のポリウレタン、特にその発泡体、ポリ（エチレン-酢酸ビニール）、天然または合成のエラストマー、例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン-スチレン（SBS）、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル（SBN）、ポリアクリロニトリル、天然または合成の繊維、特に有機ポリマー繊維、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリビニールアルコール、ポリ酢酸ビニール、ポリ塩化ビニールまたはポリアミドから成る繊維、ガラス繊維または炭素繊維から成る繊維、例えば皮、紙またはカードのような材料およびこれらの混合物の中から選択される。

【0033】

本発明はさらに、下記の(a)～(f)の段階を下記の順番で有することを特徴とする、基材の少なくとも一方が少なくとも一種の熱可塑性エラストマー、TPEおよび／または少なくとも一種のポリアミド（PA）から成る材料（TPE-PA）で形成され2つの基材S1とS2とを水溶性接着剤を用いて結合する方法にある：

- (a) （TPE-PA）基材の表面を清浄液で清浄し、
- (b) 2枚の基板の少なくとも一方の表面に請求項1～11のいずれか一項に記載の接着促進剤を含む水溶性接着剤を塗布し、
- (c) 60℃～150℃の温度で上記接着剤を加熱し、
- (d) 一方の基材の水溶性接着剤を有する上記表面を他の基材の表面と接触させて、両者の間に水溶性接着剤を有する2つの基材から成る組立体を形成し、
- (e) この組立体をプレスし、
- (f) プレスの圧力を開放した後に、積層物の形で組立体を回収する。

【0034】

水溶性接着剤を塗布する段階（b）は下記の(b1)と(b2)から成るのが好ましい：

- (b1) カプセル化した非常に反応の高い芳香族イソシアネートをベースにした接着促進剤Pを含むプライマーの層を塗布し、
- (b2) 反応性の低いブロックされていない脂肪族イソシアネートをベースにした二成分型の接着剤の層を塗布する。

【0035】

本発明のさらに他の対象は、上記の少なくとも一種のカプセル化された接着促進剤を含む水溶性接着剤（J）によって互いに接着された第1の基材（S1）と第2の基材（S2）とを有する積層製品、特に履物のソールにある。

【0036】

本発明のさらに他の対象は、接着剤が上記のカプセル化した接着促進剤を含むことを特徴とする第2の基材（S2）の表面に第1の基材（S1）の表面を結合するための水溶性接着

剤にある。上記基材の少なくとも一方が少なくとも一種の熱可塑性エラストマー（TPE）および／または少なくとも一種のポリアミド（PA）から成る材料（TPE-PA）で構成される。

【0037】

上記の少なくとも一種のTPE-PA基材は少なくとも一種のアモルファスまたは擬似アモルファスのTPEおよび／またはアモルファスまたは擬似アモルファスなポリアミドから成る材料から成るのが好ましい。このアモルファスまたは擬似アモルファスのTPEおよび／またはアモルファスまたは擬似アモルファスのポリアミドは上記材料全体の重量の5%～70%がある。この少なくとも一種のアモルファまたは擬似アモルファスのTPEはアモルファまたは擬似アモルファスのCOPEおよび／またはアモルファスまたは擬似アモルファスのTPU
10

【0038】

本発明では、（TPE-PA）ベースの基材S1上に塗布される水溶性接着剤の組成中に接着促進剤（P）が使用され、それによって任意の基材S2（基材S1と同一でも異なってもよい）に対する上記表面の接着力が増加する。

【0039】

1. 基材S1

本発明の基材S1の材料（TPE-PA）は少なくとも一種の熱可塑性エラストマー（TPE）および／または少なくとも一種のポリアミド（PA）および／または少なくとも一種のTPEと少なくとも一種のPAとの混合物から成る。「熱可塑性エラストマー（TPE）」という用語は、いわゆる硬質またはリジッドなブロックまたはセグメントと軟質または可撓性のあるブロックまたはセグメントとを交互に有するブロック共重合体を意味する。
20

【0040】

硬質またはリジッドなブロックと軟質または可撓性のあるブロックとを有するブロック共重合体の例は(a)ポリエステル・ブロックとポリエーテル・ブロックとを有するコポリマー（COPEまたはコポリエーテルエステル）、（b）ポリウレタン・ブロックとポリエーテルまたはポリエステル・ブロックとを有するコポリマー（TPU、熱可塑性ポリウレタンの略号）、（c）ポリアミド・ブロックとポリエーテル・ブロックとを有するコポリマー（IUPACではPEBAとよばれる）がある。
30

【0041】

(a) COPEまたはコポリエーテルエステルはポリエステル・ブロックとポリエーテル・ブロックとを有するコポリマーで、これはポリエーテルジオールに由来する可撓性のあるポリエーテル・ブロックと、少なくとも一つのジカルボン酸と少なくとも一つの鎖伸長剤の短いジオール単位との反応で得られるリジッドなポリエステルブロックとから構成される。ポリエステル・ブロックとポリエーテル・ブロックとはジカルボン酸の酸基とポリエーテルジオールのOH基との反応で得られるエステル結合で結合される。ポリエーテルと二酸の鎖が可撓性ブロックを形成し、グリコールまたは二酸とブタンジオールとの鎖がコポリエーテルエステルのリジッド・ブロックを形成する。

【0042】

短いジオールの鎖伸長促進剤はネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノールおよび式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ の脂肪族グリコール(nは2～10の整数)からなる群の中から選択できる。

【0043】

二酸は8～14個の炭素原子を含む芳香族ジカルボン酸であるのが好ましい。芳香族ジカルボン酸の50モル%以下を8～14個の炭素原子を含む少なくとも一種の他の芳香族ジカルボン酸で置換することができ、および／または、20モル%以下を2～14個の炭素原子を含む脂肪族ジカルボン酸と置換することができる。

【0044】

芳香族ジカルボン酸の例としてはテレフタル酸、イソフタル酸、ジ安息香酸、ナフタリ
50

ンジカルボン酸、4,4'-ジフェニレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン酸、エチレンビスp-安息香酸、1-4シクロブタンビス(p-オキシ安息香酸)、エチレンビス(p-オキシ安息香酸)および1,3-トリメチレンビス(p-オキシ安息香酸)を挙げることができる。

【0045】

グリコールの例としてはエチレングリコール、i,3-トリメチレングリコール、1,4-テトラメチレングリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,8-オクタメチレングリコール、1,10-デカメチレングリコールおよび1,4-シクロヘキシレンジメタノールが挙げることができる。ポリエステル・ブロックとポリエーテル・ブロックとを有するコポリマーの例はポリエチレングリコール(PEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)、ポリトリメチレングリコール(P03G)またはポリテトラメチレングリコール(PTMG)のようなポリエーテルジオールに由来するポリエーテル単位とテレフタル酸のようなジカルボン酸単位と、グリコール(エタンジオール)またはブタン-1,4-ジオール単位とを含むコポリマーである。このコポリエーテルエステルは下記特許文献1(欧州特許第EP 402 883号公報)および特許文献2(欧州特許第EP 405 227号公報)に記載されている。このコポリエーテルエステルは熱可塑性エラストマーである。それらは可塑剤を含むことができる。

【特許文献1】欧州特許第EP 402 883号公報

【特許文献2】欧州特許第EP 405 227号公報

【0046】

(b) TPUとしては、ポリエーテルジオールである可撓性のあるポリエーテル・ブロックと、芳香族ジイソシアネート(例えばMDI、TDI)および脂肪族ジイソシアネート(例: HDI、ヘキサメチレンジイソシアネート)の中から選択される少なくとも一種のジイソシアネートと少なくとも一種の短いジオールとの反応で得られるポリエーテルウレタンであるリジッドなポリウレタン・ブロックとの縮合反応で得ることができる。短いジオールの鎖伸長促進剤は上記コポリエーテルエステルで説明したグリコールの中から選択できる。ポリウレタン・ブロックとポリエーテル・ブロックとはポリエーテルジオールのOH基とイソシアネート基との反応で得られる結合を介して結合される。

【0047】

また、ポリエステル・ジオールである可撓性のあるポリエステル・ブロックと少なくとも一種の短いジオールと少なくとも一種のジイソシアネートとの反応に由来するリジッドなポリウレタン・ブロックとの縮合で得られるポリエステルウレタンを挙げることができる。ポリエステル・ジオールは2~14個の炭素原子を含む脂肪族二酸の中から選択されるジカルボン酸とコポリエーテルエステルで説明した上記グリコールの中から選択される短いジオールの鎖伸長剤であるグリコールとの縮合で得られる。可塑剤を含むこともできる。

【0048】

(c) PEBAは反応性末端を有するポリエーテル・ブロックと反応性末端を有するポリアミドブロックとの縮合重合から得られ、例えば下記のものにすることができる:

(1) ジアミン鎖端を有するポリアミド・ブロックとジカルボン酸鎖端を有するポリオキシアルキレンブロック、

(2) ポリエーテルジオールとよばれる脂肪族ジヒドロキシル化 α 、 ω ポリオキシアルキレン・ブロックのシアノエチル化および水素化で得られる、ジカルボン酸鎖端を有するポリアミド・ブロックとがジアミン鎖端を有するポリオキシアルキレン・ブロックと、

(3) ジカルボン酸鎖端を有するポリアミド・ブロックとポリエーテルジオール、この特定の場合に得られ生成物がポリエーテルエステルアミドである。

【0049】

ジカルボン酸鎖端を有するポリアミドブロックは例えば連鎖制限剤のジカルボン酸の存在下でのポリアミド前駆体の縮合で得られる。

【0050】

10

20

30

40

50

ジアミン鎖端を有するポリアミド・ブロックは例えば連鎖制限剤のジアミンの存在下でのポリアミド前駆体の縮合で得られる。ポリアミド・ブロックの数平均モル質量 (M_n) は 400~20000 g/モル、好ましくは 500~10000 g/モルの範囲である。

【0051】

ポリアミド・ブロックとポリエーテル・ブロックとを有するポリマーはランダムに分布した単位を含むことができる。

3種類のポリアミド・ブロックを使用するのが有利である。

第1のタイプのポリアミド・ブロックはジカルボン酸、特に4~20の炭素原子、好ましくは6~18の炭素原子を含むジカルボン酸と、脂肪族または芳香族のジアミン、特に2~20の炭素原子、好ましくは6~14の炭素原子を含むジアミンとの縮合で得られる。ジカルボン酸の例は1,4-シクロヘキシルジカルボン酸、ブタンジオイック酸、アジピン酸、アゼライン酸、コルク酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、テレフタル酸およびイソフタル酸やダイマー化された脂肪酸である。ジアミンの例はテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,10-デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ビス(4-amino シクロヘキシル)メタン (BACM)、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン (BMACM)、2,2-ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン (BMACP)、パラ-アミノジシクロヘキシルメタン (PACM)、イソホロンジアミン (IPDA)、2,6-ビス(アミノメチル)ノルボルナン (BAMN) およびピペラジン (Pip) の異性体である。

ブロック PA4.12、PA4.14、PA4.18、PA6.10、PA6.12、PA6.14、PA6.18、PA9.12、PA10.10、PA10.12、PA10.14 および PA10.18 が好ましい。

【0052】

第2のタイプのポリアミドブロックは、4~12の炭素原子を含むジカルボン酸またはジアミンの存在下での一種または複数の α 、 ω アミノカルボン酸および/または一種または複数の6~12の炭素原子を含むラクタムの縮合で得られる。ラクタムの例はカプロラクタム、エナントラクタムおよびラウリルラクタムである。 α 、 ω -アミノカルボン酸の例はアミノカプロン酸、アミノ-7-ヘプタン酸、アミノ-11-ウンデカン酸およびアミノ-12-ドデカン酸である。第2のタイプのポリアミド・ブロックはポリアミド11、ポリアミド12またはポリアミド6であるのが好ましい。

【0053】

第3のタイプのポリアミドブロックは少なくとも一種の α 、 ω アミノカルボン酸（またはラクタム）と、少なくとも一種のジアミンと、少なくとも一種のジカルボン酸との縮合で得られる。この場合、PAブロックは下記の縮重合で得られる：

- (1) X個の炭素原子を含む直鎖脂肪族または芳香族ジアミン、
- (2) Y個の炭素原子を含むジカルボン酸、および
- (3) Z個の炭素原子を含むラクタムおよび α 、 ω -アミノカルボン酸および $X1$ 個の炭素原子を含む少なくとも一種のジアミンと $Y1$ 個の炭素原子を含む少なくとも一種のジカルボンの等モル混合物の中から選択されるコモノマー {Z}（ただし、($X1$, $Y1$) は (X , Y) とは異なる）（コモノマー {Z} の比率はポリアミド前駆体モノマーの全部に対して50重量%以下、好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である）
- (4) ジカルボン酸の中から選択される連鎖制限剤の存在下。

【0054】

Y 個の炭素原子を含むジカルボン酸の連鎖制限剤を使用し、それをジアミンの化学量論量より過剰にも使用するのが好ましい。

この第3のタイプの変形例では、ポリアミドブロックは6~12個の炭素原子を有する少なくとも2つの α 、 ω -アミノカルボン酸または少なくとも2つのラクタムまたは同じ数の炭素原子を含んでいないアミノカルボン酸とラクタムの縮合（必要に応じて連鎖制限剤の存在下で行う）で得られる。

脂肪族 α 、 ω -アミノカルボン酸としてはアミノカプロン酸、アミノ-7-ヘプタン酸、アミノ-11-ウンデカン酸およびアミノ-12-ドデカン酸が挙げられる。

ラクタムの例としてはカプロラクタム、エナントラクタムおよびラウリルラクタムが挙げられる。

【0055】

脂肪族ジアミンの例としてはヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミンおよびトリメチルヘキサメチレンジアミンが挙げられる。

脂環式二酸の例としては1, 4-シクロヘキシルジカルボン酸が挙げられる。

脂肪族二酸の例としてはブタンジオイック酸、アジピン酸、アゼライン酸、コルク酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー化した脂肪酸およびポリオキシアルキレン α 、 ω -二酸が挙げられる。ダイマー化した脂肪酸のダイマー含量は少なくとも98%であり、好ましくは水素化されているのが好ましく、ユニケマ (UNICHEMA) 社から「PRIPOL」

10

の商品名またはヘンケル (HENKEL) 社から「EMPOL」の商品名で市販されている。

芳香族二酸の例としてはテレフタル酸 (T) およびイソフタル酸 (I) を挙げることができる。

脂環式ジアミンの例としてはビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン (BACM)、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン (BMACM)、2, 2-ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン (BMACP) およびパラ-アミノジシクロヘキシルメタン (PACM) の異性体が挙げられる。他に使用可能なジアミンとしてはイソホロンジアミン (IPDA)、2, 6-ビス(アミノメチル)ノルボルナン (BAMN) およびピペラジンが挙げられる。

【0056】

第3のタイプのポリアミドブロックの例としては下記が挙げられる：

20

(1) 6.6/6 (ここで、6.6はアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとを縮合した単位を表し、6はカプロラクタムの縮合で得られる単位を表す、

(2) 6.6/Pip. 10/12 (ここで、6.6はアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとを縮合した単位を表し、Pip. 10はペラジンとセバシン酸との縮合で得られる単位を表し、12はラウリルラクタムの縮合で得られる単位を表す)。その重量比は25~35/20~30/20~30、全体80、好ましくは30~35/22~27/22~27、全体80である。例えば32/24/24の比率で融点は122℃~137℃になる。

(3) 6.6/6.10/11/12 (ここで、6.6はヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮合物を表し、6.10はヘキサメチレンジアミンとセバシン酸との縮合物を表し、11はアミノウンデカン酸の縮合単位を表し、12はラウリルラクタムの縮合単位を表す。重量比は10~20/15~25/10~20/15~25、合計70であり、好ましくは12~16/18~25/12~16/18~25で、合計70である。例えば比14/21/14/21の融点は119℃~131℃になる。

30

【0057】

ポリエーテルブロックはポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを有するコポリマーの5~85重量%にすることができる。ポリエーテルブロックの質量Mnは100~6000g/モル、好ましくは200~3000グラム/モルの範囲である。

このポリエーテルブロックはアルキレンオキシド単位で構成され、この単位は例えばエチレンオキシド単位、プロピレンオキシド単位またはテトラヒドロフラン (ポリテトラメチレングリコール鎖になる) にすることができる。また、PEG (ポリエチレングリコール) ブロックすなわちエチレンオキシド単位によって構成されるもの、PPG (プロピレングリコール) ブロックすなわちプロピレンオキシド単位によって構成されるもの、PO3G (ポリトリメチレン) ブロックすなわちグリコールトリメチレンエーテル単位で構成されるもの (ポリトリメチレンエーテルブロックとのコポリマーは米国特許第6590065号明細書に記載されている) およびPTMGブロックすなわちポリテトラヒドロフランとして知られるテトラメチレングリコール単位によって構成されるものを利用すにこともできる。PEGブロックまたはビスフェノール、例えばビスフェノールAのオキシエチル化で得られるブロックを用いるのが有利である。これらは欧州特許第EP 613 919号公報に記載されている。

40

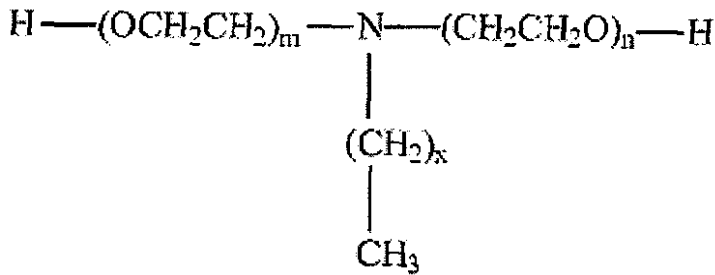
【0058】

また、ポリエーテルブロックはエトキシ化された第一アミンで構成することでも、この

50

ブロックを有利に使用できる。エトキシ化された第一アミン例は下記の式を有する化合物である：

【0059】



10

【0060】

(ここで、mおよびnは1～20であり、xは8～18である)

この化合物はセカ (CECA) 社からノラモックス (NORAMOX、登録商標) の名称で、また、クラリアント (CLARIANT) 社からジェナミン (GENAMIN、登録商標) の名称で市販されている。

【0061】

エーテル単位 (A2) は例えばポリアルキレン・エーテルポリオール、特にポリアルキレン・エーテル・ジオール、好ましくはポリエチレングリコール (PEG)、ポリプロピレングリコール (PPG)、ポリトリメチレングリコール (PO3G) およびポリテトラメチレングリ

20

【0062】

可撓性のあるポリエーテルブロックはNH₂鎖端を有するポリオキシアルキレンブロックで構成でき、このブロックはポリエーテルジオールとして知られたジヒドロキシ化した脂肪族 α、ω-ポリオキシアルキレンブロックのシアノアセチル化で得ることができ。特に、ジェファミン (Jeffamines)、例えばハッツマン (Huntsman) 社から市販の Jeffamine D400、D2000、ED 2003、XTJ 542、を使用することができる。下記特許も参照のこと：

【特許文献4】日本特許第JP 2004346274号公報

【特許文献5】日本特許第2004352794号公報

【特許文献6】欧州特許第EP1482011号公報

30

【0063】

ポリエーテルジオール・ブロックはそのままに使用するか、末端カルボキシル基を有するポリアミドブロックと共重合するか、アミン化してポリエーテルジアミンに変え、カルベキシル末端を有するポリアミドブロックと縮合する。また、ポリアミド前駆体および二酸連鎖制限剤と混合してランダムに分布した単位を含むポリエーテルブロックとポリアミドブロックとを有するポリマーにすることができる。

【0064】

このポリマーはポリエーテル・ブロックとポリアミドブロック前駆体の同時反応で製造でき、この縮合重合は180℃～300℃の温度で実行するのが好ましい。例えば、ポリエーテルジオールと、ポリアミド前駆体と、二酸連鎖制限剤との反応させることができとる。得られるポリマーは基本的にポリエーテル・ブロックと、長さが種々変化したポリアミドブロックと、ポリマー鎖に沿って (統計的に) ランダムに分布したランダムに反応した各種試薬とを含んでいる。

40

【0065】

また、ポリエーテルジアミンと、ポリアミド前駆体と、二酸連鎖制限剤とを反応させることもできる。得られるポリマーは基本的にポリエーテル・ブロックと、長さが非常に変化したポリアミド・ブロックと、ポリマー鎖に沿って (統計的に) ランダムに分布したランダムに反応した各種の試薬とを含んでいる。

【0066】

50

しかし、ポリアミド・ブロックとポリエーテル・ブロックとの縮合反応で製造するのが好ましい。

【0067】

触媒はエステル化またはアミド化によってポリアミドブロックとポリエーテルブロックとの結合形成を容易にする任意の化合物と定義される。エステル化触媒はチタン、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群の中から選択される金属誘導体または燐酸または硼酸のような強酸にすることができる。その種の触媒の例は下記特許に記載されている。

【特許文献7】米国特許第US 4 331 786号明細書

【特許文献8】米国特許第US 4 115 475号明細書

【特許文献9】米国特許第US4195015号明細書

10

【特許文献10】米国特許第US 4 839 441号明細書

【特許文献11】米国特許第US 4864014号明細書

【特許文献12】米国特許第US 4 230 838号明細書

【特許文献13】米国特許第US 4 332 920号明細書

【0068】

PAブロックとPEブロックとの間のエステル結合を有するコポリマーPEBAを製造する一般的な2段階法は例えば下記文献に記載されている。

【特許文献14】フランス特許第FR 2 846 332号公報

【0069】

PAブロックとPEブロックとの間にアミド連鎖を有する本発明のPEBAコポリマーの一般的な製造方法は公知で、例えば下記文献に記載されている。

20

【特許文献15】欧州特許第特許EP1480211号公報

【0070】

PAブロックを形成する反応は一般に180℃～300℃、好ましくは200℃～290℃の温度で、5～30バールの反応装置圧力で約2～3時間維持して実行される。反応装置の圧力をゆっくりと大気圧まで下げ、過剰な水を例えば1～2時間かけて蒸留する。

【0071】

カルボン酸末端を有するポリアミドが得られた後に、ポリエーテルと触媒とを加える。ポリエーテルは一度または複数に分けて加えることができる。触媒も同じである。有利な実施例ではポリエーテルを先ず最初に加えてポリエーテルのOH端とポリアミドのCOOH端とを反応してエステル結合を作り、水を脱離させる。反応媒体からできるだけ多量の水を蒸留除去した後に、触媒を加えてポリアミド・ブロックとポリエチレングリコール・ブロックとの結合を完了する。この第2階段は攪拌下で好ましくは少なくとも6 mmHg (800Pa)の減圧下で試薬および得られたコポリマーが融解状態となる温度で実行する。この温度は一般に100℃～400℃、通常は200℃～300℃の範囲にすることができる。反応は溶融ポリマーによって攪拌機に加わるトルクを測定するか、攪拌機が消費する電力を測定することによってモニターする。反応の終点は上記トルクまたは電力を目標値で決定する。

30

【0072】

また、合成中に抗酸化として使用される一種または複数の分子、例えばイルガノックス (Irganox, 登録商標) 1010またはIrganox (登録商標) 245を加えることができる。

40

【0073】

ポリアミド・ブロックとポリエーテル・ブロックとを有するコポリマーの製造は、ポリアミド・ブロックをポリエーテル・ブロックに結合可能な任意の手段を使用して行うことができる。実際には基本的に1段階と2段階の2つの方法が使用される。

【0074】

2段階では先ず最初にポリアミド・ブロックを作り、第2階段でポリアミド・ブロックにポリエーテル・ブロックを結合する。1段階ではポリアミド前駆体と連鎖制限剤とポリエーテルとを混合して基本的にポリエチレングリコールブロックと、長さが種々異なるポリアミド・ブロックと、ってランダムに反応したポリマー鎖に沿ってランダム (統計的に) 分布した各種の試薬とを含むポリマーが得る。1段階および2段階は触媒の存在下で行

50

うのが好ましい。触媒は下記特許に記載のものを使用できる。

- 【特許文献 1 6】 米国特許第US 4 331 786号明細書
- 【特許文献 1 7】 米国特許第US 4 115 475号明細書
- 【特許文献 1 8】 米国特許第US 4195015号明細書
- 【特許文献 1 9】 米国特許第US 4 839 441号明細書
- 【特許文献 2 0】 米国特許第US 4 864 014号明細書
- 【特許文献 2 1】 米国特許第US 4 230 838号明細書
- 【特許文献 2 2】 米国特許第US 4 332 920号明細書
- 【特許文献 2 3】 国際特許第WO 04 037898号公報
- 【特許文献 2 4】 欧州特許第EP 1 262 527号公報
- 【特許文献 2 5】 欧州特許第EP 1 270 211号公報
- 【特許文献 2 6】 欧州特許第EP 1 136 512号公報
- 【特許文献 2 7】 欧州特許第EP 1046 675号公報
- 【特許文献 2 8】 欧州特許第EP 1057 870号公報
- 【特許文献 2 9】 欧州特許第EP 1155065号公報
- 【特許文献 3 0】 欧州特許第EP 0 506 495号公報
- 【特許文献 3 1】 欧州特許第EP 0 504 058号公報
- 【0 0 7 5】

10

1 段法ではポリアミド・ブロックも製造する。このがこのパラグラフの初めにこのコポリマーをポリアミド・ブロック（PAブロック）をポリエーテル・ブロック（PEブロック）に結合する任意の手段を使用して製造すると記載した理由である。

20

【0 0 7 6】

PEBAコポリマーのPAブロックとPA 6、PA12、PA 12、PA 6.12、PA 6.6/6、PA 10.10およびPA 6.14から成り、PEブロックはPTMG、PPG、PO3GおよびPEGから成るのが好ましい。

【0 0 7 7】

(d) ポリアミドはホモポリアミドまたはコポリアミドである。第1のタイプではポリアミドはジカルボン酸、特に4~20個の炭素原子、好ましくは6~18個の炭素原子を含むジカルボン酸と、脂肪族または芳香族ジアミン、特に2~20個の炭素原子、好ましくは6~14個の炭素原子を含むジアミンとの縮合で得られる。

【0 0 7 8】

30

ジカルボン酸の例としては1,4-シクロヘキシルジカルボン酸、ブタン二酸、アジピン酸、アゼライン酸、コルク酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、テレフタル酸およびイソフタル酸と、ダイマー化された脂肪酸が挙げられる。

【0 0 7 9】

ジアミンの例としてはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン（1,10）、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン（BACM）、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタン（BMACM）、2-2-ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）プロパン（BMACP）、パラ-アミノジシクロヘキシルメタン（PACM）、イソホロンジアミン（IPDA）、2,6-ビス（アミノメチル）ノルボルナン（BAMN）の異性体およびピペラジン（Pip）が挙げられる。

40

【0 0 8 0】

PA 4.12、PA 4.14、PA 4.18、PA 6.10、PA6.12、PA 6.14、PA 6.18、PA 9.12、PA 10.10、PA 10.12、PA10.14およびPA 10.18を使用するのが好ましい。

【0 0 8 1】

第2のタイプのポリアミドは4~12個の炭素原子を含むジカルボン酸または6~12個の炭素原子を含むジアミンの存在下での一種または複数の α 、 ω -アミノカルボン酸および/または一種または複数ラクタムの縮合で得られる。

【0 0 8 2】

ラクタムの例としてはカプロラクタム、エナントラクタムおよびラウリルラクタムが挙

50

げられる。

【0083】

α 、 ω -アミノカルボン酸の例としてはアミノカプロン酸、アミノ-7-ヘプタン酸、アミノ-11-ウンデカン酸およびアミノ-12-ドデカン酸が挙げられる。

【0084】

第2のタイプのポリアミドはポリアミド11、ポリアミド12またはポリアミド6から成るのが有利である。

【0085】

第3のタイプのポリアミドは少なくとも一種の α 、 ω -アミノカルボン酸（またはラクタム）と、少なくとも一種のジアミンと、少なくとも一種のジカルボン酸との縮合で得られる。

10

【0086】

この場合、第1階段でポリアミドブロックPAを下記の縮合重合で作る：

(1) X個の炭素原子を含む直鎖脂肪族または芳香族ジアミン、

(2) Y個の炭素原子を含むジカルボン酸、

(3) Z炭素原子を含むラクタムおよび α 、 ω -アミノカルボン酸およびY1炭素原子を含む少なくとも一種のジカルボン酸とX1個の炭素原子を含む少なくとも一種のジアミンとの等モル混合物（X1、Y1はX、Yとは異なる）の中から選択されるコモノマ{Z}、（このコモノマー{Z}はポリアミド前駆体モノマーの全量に対して最高50重量%、好ましくは最高20重量%、より好ましくは10重量%以下まで導入できる）。

20

【0087】

脂肪族 α 、 ω -アミノカルボン酸の例としてはアミノカプロン酸、アミノ-7-ヘプタン酸、アミノ-11-ウンデカン酸およびアミノ-12-ドデカン酸を上げることができる。

【0088】

ラクタムの例としてはカプロラクタム、エナントラクタムおよびラウリルラクタムを上げることができる。

【0089】

脂肪族ジアミンの例としてはヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミンおよびトリメチルヘキサメチレンジアミンを上げることができる。シクロ脂肪族二酸の例としては1、4-シクロヘキシルジカルボン酸を上げることができる。

30

【0090】

脂肪族二酸の例としてはブタン二酸、アジピン酸、アゼライン酸、コルク酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー化された脂肪酸（これらのダイマー化された脂肪酸のダイマー含有量は少なくとも98%であるのが好ましく、水素化されているもの、ユニケマ（UNICHEMA）社からプリボル（PRIPOL）の名称で市販のものまたはヘンケル（HENKEL）社からエンボル（EMPOL）の名称で市販のものが好ましい）およびポリオキシアルキレン- α 、 γ -二酸が挙げられる。

【0091】

芳香族二酸の例としてはテレフタル酸（T）およびイソフタル酸（I）が挙げられる。

40

【0092】

脂環式ジアミンの例としてはビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン（BACM）、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタン（BMACM）および2-2-ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）プロパン（BMACP）およびパラ-アミノジシクロヘキシルメタン（PACM）の異性体が挙げられる。その他の一般に使用されるジアミンとしてはイソホロンジアミン（IPDA）、2,6-ビス（アミノメチル）ノルボルナン（BAMN）およびピペラジンが挙げられる。

【0093】

第3のタイプのポリアミドの例としては下記が挙げられる：

(1) PA6.6/6（ここで、6.6はヘキサメチレンジアミンとアジピン酸とを縮合した単位

50

を表し、6はカプロラクタムの縮合で得られる単位を表す)、

(2) PA6.6/Pip.10/12 (ここで、6.6はヘキサメチレンジアミンとアジピン酸とが縮合した単位を表し、Pip.10はピペラジンとセバシン酸との縮合で得られる単位を表し、12はラウリルラクタムの縮合で得られる単位を表し、その重量比率はそれぞれ25~35/20~30/20~30、全体80、好ましくは、30~35/22~27/22~27、全体80で、例えば比率32/24/24のものは122℃~137℃の融点を有する)

(3) PA6.6/6.10/11/12 (ここで、6.6はヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との縮合したものを表し、6.10はヘキサメチレンジアミンとセバシン酸との縮合したものを表し、11はアミノウンデカン酸の縮合から得られる単位を表し、12はラウリルラクタムの縮合で得られる単位を表す。その重量比率はそれぞれ10~20/15~25/10~20/15~25、全体70、好ましくは、12~16/18~25/12~16/18~25、全体70であり、例えば14/21/14/21のものの融点は119℃~131℃になる)

【0094】

基材S1は上記定義の(TPE-PA)および/またはその混合物の中から選択される。この基材S1には他の添加剤、例えば触媒、特にリンを含む触媒、紫外線安定剤、色素、核生成剤、可塑剤、促進剤、耐衝撃性、抗酸化剤、離型剤、処理/操作の助剤、特にステアレート、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛またはステアリン酸マグネシウム、脂肪酸、脂肪アルコール、モンタン酸エステル、セバシン酸エステル等のエステル、ドデカンジオン酸、ポリオレフィン・ワックス、アミドワックス、ステアルアミド、例えばエチレンビスステアルアミド(EBS)、エルカアミド、フッ素化添加剤、特にDyneon Dy nanier FX 5914またはFX 5911型のフッ素化添加剤を添加することができる。

【0095】

上記のSTPE-PA基材は少なくとも一種の非晶質または擬似非晶質(quasi-amorphous)すなわち本出願のフランス特許出願FR07 58478に記載のような接着促進剤(A)であるのが好ましい。

【0096】

この接着促進剤ポリマーは主としてアモルファスである。上記のTPEの非晶質または擬似非晶質化合物のファミリーおよび/または非晶質または擬似非晶質なポリアミドの中から選択するのが好ましい。また、非晶質または擬似非晶質な2つの化合物(TPEまたはPA)から成るのが有利である。

【0097】

非晶質または擬似非晶質なTPEの少なくとも一つは非晶質または擬似非晶質COPEおよび/または非晶質または擬似非晶質TPUおよび/または非晶質または擬似非晶質PEBAの中から選択するのが好ましい。

【0098】

基材S1を形成するTPEベースの材料の全重量の1~99重量%は非晶質または擬似非晶質TPEおよび/または非晶質または擬似非晶質ポリアミドであるのが有利である。この含有量は上記材料の全重量の3~90重量%であるのが好ましく、さらに好ましくは5~70重量%であるのが好ましい。

【0099】

また、非晶質または擬似非晶質ポリアミド(PA)および/または非晶質または擬似非晶質ポリエーテルブロッカーアミド(PEBA)をベースにした接着促進剤を用いるのも好ましい。

【0100】

本発明の好ましい実施例では、基材S1の材料はPEBAをベースにし且つ非晶質または擬似非晶質PAおよび/または非晶質または擬似非晶質PEBAをベースにした接着促進剤ポリマー(A)をさらに含む。

【0101】

非晶質または擬似非晶質PA:

本発明の一つの実施例では、接着促進剤(A)の組成に含まれるポリアミド単位A1は、

ISO DSCの第2回の加熱時の融解エンタルピー ($\Delta H_m(2)$) が10J/g以下となるような結晶化度を有する。なお、質量は含まれるアミド単位またはポリアミドの量に対するもので、この溶融はアミド単位の溶融であり、最後に、ISO DSCの第2回の加熱時の融解エンタルピー ($\Delta H_m(2)$) が10~30J/gの範囲、好ましくは10~25J/gの範囲となる結晶化度（いわゆる中間）を有することができ、なお、質量は含まれるアミド単位またはポリアミドの量に対するもので、この溶融はアミド単位の溶融である。このタイプの材料はアモルファスまたは本質的に非晶質なポリマーの中間の挙動を有する材料、すなわち第2回加熱時の融解エンタルピーが0~10J/gの範囲で、それらのTg以上では固体状態ではなく、固体状態を保つポリマーである半結晶性ポリマーで、Tg以上ではその形状を保持する。この中間的挙動をする材料はほぼ固体であるが、そのTgを越えると容易に変形できる。「 $\Delta H_m(2)$ 」とはISO規格のDSC (Differential Scanning Calorimetry) の第2回加熱時の融解エンタルピーを意味する。

10

【0102】

ポリアミドは主として少なくとも一種のジアミンと少なくとも一種の芳香族または脂環式ジカルボン酸の等モルの組合せにすることができ、ジアミンは主として脂環式にすることができ、アミド単位はアミノ酸タイプ、ラクタムまたはX,Y型 (X = 脂肪族ジアミン、Y = 脂肪族二酸) の少なくとも一種の他のポリアミドコモノマーを含むことができる。

脂環式ジアミンはビス (3-メチル-4-アミノシクロヘキシル) -メタン (BMACM)、パラアミノジシクロヘキシルメタン (PACM)、イソホロンジアミン (IPD)、ビス (4-アミノシクロヘキシル) メタン (BACM)、2,2-ビス (3-メチル-4-アミノシクロヘキシル) プロパン (BMACP) および2,6-ビス (アミノメチル) ノルボルナン (BAMN) の中から選択できる。

20

【0103】

アミド単位モノマー (A1) の組成の一部を非脂環式ジアミンで形成することができる。非脂環式ジアミンの例は直鎖脂肪族ジアミン、例えば1,4-テトラメチレン・ジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,9-ノーナメチレンジアミンまたは1,10-デカメチルジアミンである。

【0104】

脂肪族ジカルボン酸は6~36個の炭素原子、好ましくは9~18個の炭素原子を含む脂肪族ジカルボン酸、特に1,10-デカンジカルボン酸 (セバシン酸)、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸および1,18-オクタデカンジカルボン酸の中から選択できる。

30

【0105】

アミド単位モノマーの組成の一部を芳香族または脂環式ジカルボン酸で形成することもできる。この場合、ジカルボン酸は芳香族二酸、特にイソフタル酸 (I)、テレフタル酸 (T) およびこれらの混合物の中から選択される。

【0106】

α 、 ω -アミノカルボン酸またはアミノ酸は例えばアミノカプロン酸、アミノ-7-ヘプタン酸、アミノ-11-ウンデカン酸およびアミノ-12-ドデカン酸の中から選択される。

40

【0107】

ポリアミドブロックは例えばBMACM、6、BMACM、9、BMACM、10、BMACM、12、BMACM、14、BMACM、16、BMACM、18およびこれらの混合物の中から選択される。

【0108】

ポリアミドブロックの数平均分子質量は500~12000g/モル、好ましくは2000~6000グラム/モルであるのが好ましい。

【0109】

アモルファスまたは擬似アモルファスPEBA:

本発明の第2の実施例では、接着促進剤コポリマー (A) はポリアミド単位 (A1) とエーテル・ブロック単位 (A2) とから成り、ポリアミド-ポリエーテル・ブロックの形にする

50

ことができる。

【0110】

ポリアミド単位 (A1) は上記パラグラフに記載のものにすることができる (非晶質または擬似非晶質 PA を参照)。

【0111】

ポリエーテルブロック単位 (A2) は例えば少なくとも一つのポリアルキレン・エーテルジオール、特にポリアルキレン・エーテル・ジオール、好ましくはポリエチレングリコール (PEG)、ポリプロピレングリコール (PPG)、ポリトリメチレングリコール (P03G)、ポリテトラメチレン・グリコール (PTMG) およびこれらの混合物またはそのコポリマーから得られる。

10

【0112】

可撓性のあるポリエーテルブロックは NH_2 鎖端を有するポリオキシアルキレン単位を含むことができ、この単位はポリエーテルジオールと呼ばれるジヒドロキシ化された脂肪族 α 、 ω -ポリオキシアルキレン単位のシアノアセチル化で得られる。特に、Jeffamines (例えばハンツマン (Huntsman) 社からジェファミン (Jeffamine、登録商標) D400、D2000、ED 2003、XTJ 542 の名称で市販のもの) を使用することができる。下記特許も参照のこと。

【特許文献 3 2】日本特許第 JP 2004346274 号公報

【特許文献 3 3】日本特許第 JP 2004352794 号公

【特許文献 3 4】欧州特許第 EP1482011 号公報

20

【0113】

ポリエーテル・ブロックの数平均分子量は 200~4000g/モル、好ましくは 300~1100g/モルであるのが好ましい。

【0114】

本発明の接着促進剤コポリマー (A) は下記の方法を使用して製造できる

(1) 最初の段階で、以下の縮合重合によってポリアミド PA ブロックを調製する：

(a) ジアミン、

(b) ジカルボン酸、必要な場合にはさらにラクタムおよび α 、 ω -アミノカルボン酸の中から選択されるコモノマー、

(c) ジカルボン酸の中から選択される連鎖制限剤の存在下、

30

(2) 第2段階で、触媒の存在下で、得られたポリアミド PA ブロックをリエーテル PE ブロックと反応させる。

【0115】

本発明のコポリマーを 2 段階で調製する一般的な方法は公知であり、例えば特許文献 3 2 (欧州特許 EP 1482011) や下記特許に記載されている。

【特許文献 3 5】フランス特許 FR 2 846 332 号公報

【0116】

PA ブロックを形成する反応は一般に 180℃~300℃、好ましくは 200℃~290℃ の温度で、5~30 バールの圧力の反応装置圧力で、約 2~3 時間実行される。圧力をゆっくり減圧して反応装置を大気圧にし、過剰な水は例えば 1~2 時間かけて蒸留する。

40

【0117】

カルボン酸末端を有するポリアミドの調製後に、ポリエーテルと触媒とを加える。ポリエーテルは一回または複数回で加えることができる。触媒も同じ。一つの有利な実施例では、先ず最初にポリエーテルを加えて、ポリエーテルの OH 端とポリアミドの COOH 端とを反応させてエステル結合を作り、水を脱離させる。反応媒体からはできるだけ多くの水を蒸留除去した後、触媒を入れてポリアミド・ブロックとリエーテル・ブロックとを結合を完了させる。この第2段階は攪拌下で、好ましくは少なくとも 15mmHg (2000Pa) の減圧下で、試薬および得られるコポリマーが溶融状態になる温度で実行する。この温度は例えば 100℃~400℃、一般には 200℃~300℃ の範囲である。反応は溶融ポリマーによって加わる攪拌機のトルクか、攪拌機の消費電力を測定してモニターすることができる。反応の終点は

50

上記のトルクまたは動力の標的値から決定する。

【0118】

また、合成中に適当と判断した時に抗酸化剤として使用可能な一種以上の分子、例えばイルガノックス（Irganox、登録商標）1010またはイルガノックス（Irganox、登録商標）245を加えることができる。

【0119】

また、全てのモノマーを最初から加えて、下記の縮合重合を単一段階で実行してコポリマー(A)を製造することもできる：

- (1) ジアミン、
- (2) ジカルボン酸、
- (3) 必要に応じて用いる他のポリアミド・コモノマー、
- (4) ジカルボン酸の中から選択される連鎖制限剤の存在下、
- (5) PE（ポリエーテル）ブロックの存在下、
- (6) 可撓性PEブロックとPAブロックとの間の反応を行うための触媒の存在下、

【0120】

連鎖制限は上記ジカルボン酸であるのが好ましく、それをジアミンに対して化学量論より過剰に加えるのが好ましい。

触媒はチタン、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群の中から選択される金属の誘導体または強酸、例えばリン酸、次亜リン酸または硼酸にするのが好ましい。

この縮合重合は240℃～280℃で実行できる。

【0121】

基材S1の組成中に接着促進剤を組込む方法：

接着促進剤(A)はコンパウンディングによって基材S1の組成中に導入するか、接着促進剤ポリマーを含むマスターバッチを使用して導入するか、TPEの縮合重合時に導入するか、TPEベースの材料に乾燥混合して導入するか、射出成型時に導入することができる。また、多色成形（overmolding）によって基材の一部の表面に接着促進剤を導入することもできる。

【0122】

本発明の接着促進剤を基材（S1）のマトリックス中に組込んでも基材（S1）のマトリックスの固有の機械的特性は変わらない。これは接着促進剤を基材のマトリックス中に組込む方法には関係ない。

【0123】

基材S2

基材S2は基材S1と同一でも異なってもよい。基材S2は上記定義のTPE-PA基材および／またはその混合物、ホモポリマーおよびコポリマー、例えばポリオレフィン、ポリアミン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエステルエーテル、ポリイミド、ポリカーボネート、フェノール樹脂、架橋または未架橋のポリウレタン、特にその発泡体、ポリ（エチレン-酢酸ビニル）、天然または合成のエラストマー、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン-スチレン（SBS）、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル（SBN）、ポリアクリロニトリル、天然または合成のウエブ、特に有機ポリマ繊維から成る構造のウエブ、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ガラス繊維から成る構造のウエブまたは炭素繊維の繊維から成る構造のウエブおよび例えば革、紙または板紙材料の中から選択される。

【0124】

3. 清浄液

被接合基材の表面を清浄するための溶液は不純物、油脂を除去するために一般に使われる試薬、またはプライマーおよび／または接着剤の基材への接着力を変えることができる試薬である。この清浄溶液はさらに、汚染物を除去し、および／または、基材の濡れ性を良くするための湿潤剤、洗剤を含むことができる。

【0125】

清浄溶液の例としては水ベースの清浄液、脂肪族有機溶媒ベースの溶液または芳香族溶剤およびこれら溶剤の2種または3種以上の混合物をベースにした溶液が挙げられる。清浄溶液の主たるグループは以下の通りである：

- (1) 水
- (2) ケトン（例えばアセトン、メチルエチルケトン）、
- (3) アルコール（例えばメタノール、エチルアルコール、イソプロパノール、グリコール）、
- (4) エステル（例えば酢酸エステル、アグロ溶剤）、
- (5) エーテル（例えばエチルエーテル、THF、ジオキサン）、
- (6) グリコールエーテル、
- (7) 芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン）、
- (8) 石油溶剤（芳香族外：アルカン、アルケン）
- (9) ハロゲン化炭化水素（塩素化、臭素化、フッ素化）、
- (10) 特殊溶剤（アミン、アミド、テルペン）

10

【0126】

有機溶媒または水ベースおよび／または有機溶媒ベースの溶液は、溶剤の放出および毒性および生態毒性の危険ができるだけ少なくなるように慎重に選択する。好ましくは、有機洗浄溶剤としてのメチルエチルケトン（MEK）または水溶性洗剤（分散液またはエマルジョン）をベースにしたものを選択するのが好ましい。

20

【0127】

洗浄方法は当該分野で一般に使用されている方法、例えば刷毛塗り、吹付け、液浸、その他を用いて実行できる。（TPE-PA）基材を清浄するのに好適な方法は液浸（trempage）である。この液浸（trempage）は活性化による接着促進剤の均一性と均一な接着の両方を確実にする。液浸による洗浄は不純物による基材の汚染を最も簡単に回避することができる。さらに、液浸法は組立てライン上で連続接着するプロセスに完全に適している。あるいは、ブラシまたは布も使用できるが、汚染廃棄物が生じる。

【0128】

次に、清浄化後の表面を50℃～140℃の温度で乾燥して、洗浄した表面上に接着剤を直接塗布できるようにする。この接着剤は例えばプライマーから成る第1の層と、このプライマーの第1層上に塗布される接着剤の層とから成ることができる。

30

【0129】

4. 接着剤（J）

一般に（TPE-PA）をベースにした基材（S1）は他の基材（S2）と接着剤を用いて結合、集合される。接着剤は組成の異なるまたは同じ一層または複数の層の接着剤を基材の少なくとも一方の表面に塗布できる。また、基材表面の湿潤性を改善するために接着剤層の塗布前に一つの基材上に塗布したプライマーの第1層の上に接着剤を塗布することもできる。接着剤とプライマーの組成を類似のものにすることができる。多くの場合、プライマーは接着剤よりも粘性が低い。本発明の利点の一つは使用する接着プライマーおよび接着剤が主として水溶性である点にある。

40

【0130】

（TPE-PA）をベースにした基材上に塗布される接着剤：

使用する接着剤は例えば同じ水分散液中に分散させたポリマー（官能化されていてもよい）と架橋剤とを含む一成分（monocomponent）にすることができる。接着剤は多成分の接着剤でもよく、それは一般に有機溶媒中および／または水中の分散物または溶液である官能化（例えばヒドロキシル化、カルボキシル化、エポキシ化、アミン化、アミド化、その他）されていてもよい樹脂にすることができる第1成分と、例えば有機溶媒中のイソシアネート溶液または純粋なイソシアネートまたはイソシアネートの水分散物のような第2成分（架橋剤）とから成る二成分式接着剤である。溶剤の放散を制限するために、本発明の接着方法では水溶液を使用するのが好ましい。

50

【0131】

水ベースの他の種類の接着剤を使用することもできるということは明らかである。例えば2つの層が接触して融合する「接触型」接着剤を使用することもできる。

【0132】

(TPE-PA) ベースの基材上に塗布するプライマー：

本発明で使用可能なプライマー組成は一成分または多成分にすることができる。本発明で用いるのに好適なプライマーは一般に二成分組成物で、その第1成分は有機溶媒中または水性溶媒中または水性溶媒分散液中の（官能化されていてもよい）樹脂の溶液であり、第2成分はプライマーの使用直前に第1成分に加えられる架橋剤で、同じく有機溶媒中または水性溶媒中または水性溶媒分散液中のイソシアネートまたはイソシアネート混合物の溶液である。

10

【0133】

プライマーを塗布するこの段階のプライマー中の有機溶媒の大気中への放出量は溶剤の組成に依存する。本発明の結合方法では水溶液を使用するのが好ましい。他の架橋剤、例えばヘキサメトキシメチルメラミ（HMMM）を使用することもできる。プライマーの場合、これは水を溶かす。

【0134】

5. 接着促進剤

本発明の接着促進剤は少なくとも一つの非常に反応の強いイソシアネート基（または官能基）（I）を有する少なくとも一種の有機分子から成る。この分子はカプセル化されるか、少なくともその非常に反応性の強いイソシアネート基をカプセル化する。

20

【0135】

本発明の接着促進剤の組成中に入れられる「非常に反応の強いイソシアネート基を有する有機分子」とは外界温度で固体で、融点が40℃以上で、平均粒径が200 μm以下、好ましくは100 μm以下の粉末の形で利用できる任意のジイソシアネートおよびポリイソシアネートを意味する。本発明のイソシアネート基を有するこの分子は脂肪族でも、芳香族でも、脂環式でも、複素環式でもよい。

【0136】

本発明の非常に反応の強いイソシアネート基を有する分子は芳香族分子であるのが好ましい。

30

【0137】

本発明の接着促進剤の組成中に入れられる非常に反応の強いイソシアネート基を有する有機分子の例としては4,4'-メチレンジ（ジフェニルイソシアネート）（=ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、MDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、2,4-トルエンジイソシアネート（TDI）トリレンジイソシアネート-ウレチジオン（=TDI-ウレチジオン、TDI-U、ダイマーの1-メチル-2, 4-フェニレンジイソシアネート）、TDI-尿素、ナフタリン-1, 5-ジイソシアネート（NDI）、3,3'-ジメチルピフェニル-4,4'-ジイソシアネート（TODI）、IPDIイソシアヌレート（IPDI-T）およびこれらの混合物下記が挙げられる。

【0138】

好ましくは2,4-トルエンジイソシアネート（TDI）またはイソホロン・ジイソシアネート（IPDI）のトリマーを使用する。

40

【0139】

上記分子はイソシアネートを脂肪族アミンと反応させることによってカプセル化して尿素基を形成する。すなわち、本発明で「カプセル化法によってブロックしたイソシアネート基を有する有機分子」とは脂肪族アミンによって不活性化されたイソシアネート基(I)を有する分子から成る極めて細かく粉碎された固体の粒子を意味し、固体粒子の表面上に保護膜すなわち尿素基から成るカプセルが形成されたものを意味する。

【0140】

このイソシアネートのカプセル化剤を形成する脂肪族アミンの例としては下記を挙げる

50

ことができる：2-ペンタメチレン-1,5-ジアミンとその異性体および同族体、例えば1,6-ヘキサメチレンジアミン、ジ-sec-ブチルアミン、エチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、メチルノナンジアミン、イソホロレンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、アルカノールアミンおよびジアミン、例えばエタノールアミンまたはジエタノールアミン。

【0141】

脂肪族アミンの中では2-ペンタメチレン-1,5-ジアミンとその異性体および同族体、例えば1,6-ヘキサメチレンジアミンを使用するのが好ましい。

【0142】

このカプセル化法を用いることによって、イソシアネート基は不活性化され、従って、他の分子と反応しない。このカプセル化法によてイソシアネート基は互いに反応せず、また、他の分子、例えば水、樹脂（ポリウレタン）やイソシアネート基と化学反応可能な他の分子との反応が阻止される。

【0143】

上記分子から成る本発明の接着促進剤は水性分散液中に入れることができ、および／または、樹脂、特にポリウレタンと混合して、一成分式の接着剤を形成することができる。

【0144】

本発明の接着促進剤はTPEと接触させるための水溶プライマーおよび／または水溶性接着剤中に、プライマーおよび／または接着剤の全量に対して有効物質の重量で0.5%~20重量%、好ましくは0.5%~10重量%への範囲の活性物質の重量組み込むのが好ましい。

【0145】

上記接着促進剤はプライマーまたは接着剤を50℃~140℃、好ましくは70℃~120℃の範囲の温度にキュアリング（硬化、加熱、乾燥ともよばれる）することで「活性化」される。この活性化は基材上にプライマーまたは接着剤を塗布した後に直接実行され、水を蒸発させる中間段階は必要としない。これは基材をプレスして接触させる前に行なわれる。

【0146】

熱的な活性化によって表面の尿素基を有する保護カプセルが開いて、イソシアネート基をフリーにし、それによって（TPE-PA）基材の表面で利用可能な化学基と反応させることができ（必要な場合は、接着剤の他の成分とも反応でき）、従って、接着促進剤として作用する。

【0147】

カプセル化法によってブロックされたイソシアネート基を有する上記の有機分子は固体で入手でき、また、予備分散させることができる。後者の場合には分散剤、湿潤剤または粘度改質剤を導入して分散物の安定させることができる。

【0148】

カプセル化法によってブロックされたイソシアネート基を有する上記の有機分子は例えばバイエル（Bayer Material Science）社からディスパーコル（Dispercoll BL XP 2514）（不活性化したTDIダイマー）およびデスモジュール（Desmodur）LP BUEJ 471またはデスモジュール（Desmodur）Z XP 2589（不活性化しIPDIトリマー）の商品名で市販されている。

【0149】

カプセル化したTDI型ポリウレタンを使用するのが好ましい。

【0150】

本発明の接着促進剤は単独で使用するか、接着剤の反応性およびカプセルの化学物理的特性を制御するために：ブロックされていてもいなくてもよく、カプセル化されていてもいなくてもよい一種以上の他のイソシアネートと一緒に使用することができる。

【0151】

TPE-PA上へ結合を形成するためには非常に反応性のある接着剤が必要であるが、非常に反応性が高いイソシアネートベースの接着剤は非常にリジッドな層を形成し、これはス

10

20

30

40

50

ブーツシューズに特有な変形応力には耐えることができない。

【0152】

本発明の好ましい実施例では基材の表面上に下記を順次塗布する：

(1) カプセル化した非常に反応性のある芳香族イソシアネートをベースにした接着促進剤から成るプライマーの層、

(2) (ブロックされていない反応性が低い脂肪族イソシアネートをベースにした) 従来の二成分式の接着剤の層

【0153】

従って、活性化後にプライマーが非常に反応性のある接着層を基材表面上に形成する。このプライマー層は曲げに対して折れ易いのでプライマーの層は非常に薄い層で充分である。

10

【0154】

接着剤はプライマーとの親和性が大きいので、いわゆる接着がなされる。この接着剤の層は非常に可撓性がある。

【0155】

本発明の他の実施例では、プライマーおよび／または接着剤の組成中に、ブロックされていないイソシアネート基を有する分子を、本発明の接着促進剤のカプセル化されたイソシアネート基を有する分子と一緒に混合する。既存のプライマーおよび／または接着剤組成物(一成分または多成分)中に本発明の促進剤を使用することによって、TPE-PA基材に対する接着性と、得られる接着剤および積層体の可撓性とをバランスさせることができる。カプセル化した非常に反応性の強いイソシアネートは、TPE-PA材料に接着し、一方、ブロックされていないTPE-PAに対して反応性の低いイソシアネートは架橋、従って、得られた接着剤の化学組成および可撓性を確実にする。

20

【0156】

本発明では、驚くことに、従来の結合形成前に接着剤の水を蒸発させるという段階を必要とせず、接着促進剤を容易に使用できるということが確認されている。その結果、接着剤を塗布した後に結合形成を直接実行できる。

【0157】

本発明方法は、既存の潜在的接着剤とは対照的に、カプセル化した芳香族イソシアネートとブロックされていない脂肪族イソシアネートとを相乗効果的に使用できる。

30

【0158】

本発明方法では、接着促進剤をプライマー中または接着剤中またはプライマーと接着剤の両方に入れることができる。後者の場合には、接着剤とプライマーとの間の親和性が改善される。

【0159】

本発明の接着促進剤は、基材表面上に直接塗布される接着剤の一部として使用する、すなわち、プライマーを使用しない場合に、プライマー中または接着剤中で使用するのが好ましい。

【0160】

上記の本発明の好ましい実施例は接着促進剤の接着剤中で他の使用の可能性、例えば接着剤中でのその使用ではなく、基材と接着剤との間の中間プライマー中での使用の可能性を排除するものではないことは明らかである。

40

【0161】

6. 積層体の製作方法

本発明は積層体(ラミネート)の製作方法にも関するものである。本発明によって基材(S1)を基材(S2)上に結合して積層体を製造のほかほかは下記の階段を有する。第1の有利な実施例では、S1およびS2が同じ種類または異なる種類の(TPE-PA)基材から形成される場合に、下記の方法で積層体が製作される：

(a) 表面S1およびS2を清浄液で清掃し、

(b) 20℃～120℃の温度で乾燥し、

50

- (c) 必要に応じて、本発明促進剤を含む水溶性ベースのプライマーの層をS1および／またはS2上に塗布し、
- (d) 必要に応じて、プライマー層を60℃～150℃の温度で5分間キュアーして促進剤のイソシアネート基を活性化させ、
- (e) 水溶性をベースにしたの接着剤の少なくとも一つの層を、2枚の基板の少なくとも一方の表面上、および／または、S1および／またはS2の表面上にプライマー層を予め形成した場合にはプライマー層上に塗布する。

【0162】

階段(e)の接着剤は、プライマーを塗布していない場合には本発明の接着促進剤を含み、プライマーを既に塗布してある場合には接着促進剤を含まない。階段(c)で本発明の接着促進剤から成るプライマーを既に塗布してある場合に、接着効能をより大きくし、プライマーとの親和性を大きくするために、本発明の接着促進剤を接着剤に入れることもできる。

(f) 接着促進剤を活性化させるために接着剤の層を60℃～150℃の温度で5分間キュアーし、

(g) 活性化後、一方の基材の水溶性接着剤の層を有する表面上と、接着剤の層を有する(または有しない)他の基材の表面とを接触させ、

(h) 組立体を押圧し、その後、プレスから取り出し、

(i) 積層体を回収する。

【0163】

プレス段階で加える圧力は1～15kg/cm²、好ましくは3～10kg/cm²である。

【0164】

プレス加工は湿った大気圧下、相対湿度HR3が5%以上、好ましくは10%以上、さらに好ましくは20%以上の空气中で実行するのが好ましい。

【0165】

本発明の有利な第2の実施例では、S1が(TPE-PA)で、S2が(TPE-PA)とは化学種が異なる。この場合の積層体の製作方法は以下のとおり：

(a) 表面S1を清浄液で清掃する。清掃方法および／またはS2基材の調整方法は当業者に周知の方法である。

(b) S1を20℃～140℃の範囲の温度で乾燥し、

(c) 必要に応じて(すなわち必須ではない)、S1上に水ベースのプライマー(本発明の接着促進剤を含むプライマー)を塗布し、必要に応じてのプライマーをキュアーし、

(d) 必要に応じて基材S2上に上記プライマーを塗布し、必要に応じてこのプライマーの層をキュアーし、

(e) S1の表面上またはS1上にプライマーが予め塗布されている場合にプライマー層上に水溶性の接着剤の層を塗布する。この接着剤は、プライマーが予め塗布されていない場合には本発明の接着促進剤を含み、プライマーが予め塗布されている場合には本発明の接着促進剤を含まない。階段(c)で本発明の接着促進剤を含むプライマーを既に塗布した場合に、接着剤に本発明の接着促進剤を加えて接着効率を大きくし、プライマーとの親和性を大きくすることもできる。

(f) 接着剤の層を60℃～150℃の温度でキュアーし、

(g) S2の表面上、S2上にプライマーが既に塗布してある場合にはプライマーの表面上に接着剤を塗布する。この接着剤は水ベースで、基材S1に塗布した接着剤と相溶性があるのが好ましい。この接着剤は基材S1に塗布したものと同一であるのが好ましい。

【0166】

(h) 接着剤をキュアーする。階段(f)と同じ接着剤の場合には(f)と同じ温度で硬化させる。別の接着剤の場合には基材に応じてそのメーカーが推薦する硬化温度を使用する。

(i) 基材S1の活性化された水溶性接着剤の層を有する基材S2の表面上に、基材S2の活性化された水溶性接着剤の層を接触させ、

10

20

30

40

50

- (j) 組立体をプレスし、その後、プレスから取り出し、
(k) 積層体を回収する。

【0167】

プレス時に加えられる圧力は $1\sim 15\text{kg/cm}^2$ 、好ましくは $3\sim 10\text{kg/cm}^2$ である。プレス加工は湿った大気圧下、相対湿度HR3が5%以上、好ましくは10%以上、さらに好ましくは20%以上の空气中で実行するのが好ましい。本発明方法で使されるプレスはラミネートの分野で使用される従来のプレスである。

【0168】

積層体の製造に適用した場合、本発明に従ってプライマー中および／または接着剤中に入れる接着促進剤を取り入れることで下記を同時に達成できる：

- (1) (TPE-PA) と水溶性接着剤との恒久的な結合を信頼性と、
(2) 完全に水溶性接着剤（接着剤および／またはプライマー）を使用することによる安全性。

【0169】

本発明の有利な実施例では、結合される基材の表面を水ベースの洗剤で洗浄し、使用する接着剤も使用するプライマーも水溶性にすることで、本発明方法実行時に放出される溶剤を大幅に減らすことができる。

【実施例】

【0170】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。なお、特に断らない限り百分比および部は全て重量%および重量部である。

【0171】

基材：

PEBAX（ペパックス、登録商標）5533：PA12-PTMG（ポリアミド12-ポリテトラメチレングリコール）タイプのPEBA。表に示すPEBAX（登録商標）5533 SP01はアルケマ（ARKEMA）社から市販。

PEBAX（登録商標）7033：PA12-PTMG（ポリアミド12-ポリテトラメチレングリコール）タイプのPEBA。アルケマ（ARKEMA）社から市販。

PEBAX（登録商標）7033はPEBAX（登録商標）5533より硬い。

基材の寸法：幅＝15mm、長さ＝100mm、厚さ＝1mm。

以下の実施例ではプライマー層の厚さは $1\sim 30\mu\text{m}$ （硬化後）、接着剤層の厚さは $30\sim 50\mu\text{m}$ （硬化後）である。

【0172】

接着促進剤：

Dispercoll（ディスプレコール、登録商標）BL XP 2514：バイエル（Bayer Material Science）社から市販のカプセル化法で非活性化させたTDI-ダイマー型の芳香族イソシアネート。

【0173】

清浄剤：

MEK：メチルエチルケトン（2-メチルエチルケトン）。

【0174】

プライマー：

W104：ドンサン（DONGSUNG）社からAquace（アクアス、登録商標）W104の名称で市販の水ベースのプライマー（ 150°C 、30分乾燥後の抽出物のポリウレタン重量＝40%）

ARF 40：ドンサン（DONGSUNG）社からARF-40（登録商標）の名称で市販の脂肪族架橋剤（ 150°C 、30分乾燥後の抽出物のポリウレタン重量＝83.5%）

Dply171-2：ドンサン（DONGSUNG）社からD-Ply（登録商標）171-2の名称で市販の溶剤ベースのプライマー（ 150°C 、30分乾燥後の抽出物重量＝10%）

RFE（登録商標）：バイエル社から市販の架橋剤。トリス（p-クソシアネートフェニル）チオホスフェートの酢酸エチル溶液（ 150°C 、30分乾燥表後の酢酸エチル中の抽出物重

10

20

30

40

50

量 = 26.9%)

【0175】

接着剤 (colle) :

W01 : ドンサン (DONGSUNG) 社からAquace (登録商標) -W01 の名称で市販の水溶性接着剤 : 変性ポリウレタンのMEK+酢酸エチル溶剤溶液 (150℃、30分乾燥後のポリウレタン重量 = 46.9%)

ARF 40 : ドンサン (DONGSUNG) 社からARF (登録商標) -40の名称で市販の架橋剤 (150℃、30分乾燥後のポリウレタン重量 = 83.5%)

【0176】

機器 :

テストは下記の機器を使用して実行した :

- (1) 液圧プレス (8 ~ 15kg/cm²)、
- (2) 70℃のHeraeus換気対流乾燥器、
- (3) ISO 34のパンチ、
- (4) 検査材料カット用空気圧プレス

【0177】

一般的な組立て方法 :

実施例 :

(A) 基材 (S1) の調整

- (1) 清浄材 : MEK、
- (2) 基材S1の平滑面を布で清浄 (クリーニング時間 : 3 ~ 20秒)、
- (3) 20 ~ 120℃の範囲の温度で5分間乾燥、
- (4) ブラシを使用して水溶性プライマーを塗布 (実施例26と27以外)。水溶性プライマーは第1成分と第2成分とから成る。

各表に示したテストでは第2成分はプライマー全重量に対する架橋剤の重量は5%に対応する)。この第2成分は比較例のNo. 1、2、3、4、5、6、7、ではARF-40 (登録商標) に対応し、本発明実施例のNo. 10、11、12、13、14、15、16、17、18、22ではDispercoll BL XP 2514に対応する。

- (5) 換気乾燥器中で5分間、60℃ ~ 150℃で硬化、
- (6) 外界温度で2分間冷却、
- (7) ブラシを用いて水溶性接着剤を塗布。

【0178】

これらのテストで水溶性接着剤は同様に第1成分と第2成分とから成る。

各表に示すテストで、第2成分はプライマー全重量に対して架橋剤重量が5%に対応する。第2成分はNo. 1 ~ 25ではARF-40 (登録商標) に対応し、本発明の接着促進剤を含む接着剤からなる本発明実施例のNo. 26、27ではDispercoll BL XP 2514に対応する。

【0179】

(8) 硬化 :

換気乾燥器中で70℃で5分間 (本発明実施例のNo. 26、27以外)。

【0180】

(B) 基材 (.S2) の調整

基材S2の種類が (TPE-PA) で、プライマーが水溶性の場合、基材S2の調整方法は上記の基材S1の調整方法と同一である。

基材S2の種類が (TPE-PA) で、プライマーが溶剤ベースの場合には、基材S2は下記の方法で調整する :

- (1) 基材S2の平滑面をMEK溶剤で清浄にする。クリーニング時間 = 3 ~ 20秒。
- (2) 外界温度で2分間乾燥、
- (3) ブラシを用いてプライマーDply 171-2 (+5%の架橋剤RFE (登録商標)) を塗布、
- (4) 換気乾燥器中で70℃で5分間の乾燥、
- (5) 外界温度で2分間冷却、

- (6) ブラシを用いて接着剤W01を塗布(架橋剤ARF-40(登録商標)の+5%)、
(7) 換気乾燥器中で70℃で5分間乾燥。

【0181】

(C) 剥離テスト

基材の接着力は剥離力値で評価した。

各積層体の試料No. 1~27をISO 11339規格の剥離テストで100mm/分の剥離速度でテストした。この剥離テストは結合後2時間~48時間後に実行するのが好ましい。

【0182】

各テスト結果は[表1]~[表4]に示した。

テスト結果は、本発明に従って積層したものはPebaxの硬さとは無関係に3kg/cm以上の高い耐剥離性を示すことを示している。

10

【0183】

2つの基材が(TPE-PA)ベースから成る積層体で、活性化温度(硬化温度)が約90℃の場合、剥離力が8以上になり、接着結果が最適化され、特に約100℃で接着力はさらに良くなる。

【0184】

本発明の接着剤で接着促進剤を使用することによって、水を予め蒸発させておく従来の階段は不要になる。2つの基材の少なくとも一方の表面に塗布した接着剤層を急速(約5分)で熱的に活性化することで2つの基材を結合できる。この接合は外界温度でプレスすることで実行できる。

20

【0185】

[表1]はPebax(登録商標)5533基材およびPebax(登録商標)7033基材上に接着促進剤を含まないプライマー(ARF 40)または接着促進剤(Dispercoll BL XP 2514)を含むプライマーを塗布し、90℃または100℃のプライマー活性化温度(硬化温度)で実行した各種テストの剥離力を示している。

本発明の実施例No. : 10、14、18、22は、プライマー中に本発明の接着促進剤を使用しなかった対応する比較例(テストNo. 2、3、5、6)より高く正常な接着レベルを示している。

【0186】

活性化温度を100℃にすると、接着結果はより良くなる。

30

【0187】

本発明実施例の[表1]のNo. 10と[表2]のNo. 11とを比較すると、Pebax/アモルファスPebax基材では、アモルファスPEBAの存在によってプライマー中の接着促進剤の接着効率は約10倍になる。これから、特許文献3に定義のように、本発明による接着剤中の接着促進剤の相乗効果およびPEBA材料中での接着促進剤(アモルファスPEBA)の相乗効果が分かる。

【特許文献3】フランスの特許出願第07/58478号

【0188】

PEBA基材中のアモルファスPEBAの重量割合を大きくする(5%、10%、15%)にすると接着能はより大きくなる(剥離力は7kg/cm以上)。

40

【0189】

[表2]の本発明実施例のNo. 12、13、26、27では接着促進剤の添加法に関わりなく、プライマーへの添加または接着剤(従来のプライマー層なし)への添加のどちらでも、本発明による場合の剥離力は6または7kg/cm以上である。

[表3]および[表4]は、活性化温度を上げる(90℃でなくて100℃にする)ことで接着レベルが上がる(全てのケースで剥離力は8~10kg/cm)ことを証明している。

[表4]は純粋なPebax(登録商標)7033基材(実施例18、22)の接着力と比較して、Pebax(登録商標)7033/アモルファスPEBA基材で本発明の接着促進剤を用いた時の接着レベルが、フランス特許出願第07.58478号に定義の「アモルファスPEBA」促進剤(A)と本発明の促進剤(P)との相乗効果によって、約10倍になることを示している。

50

【 0 1 9 0 】

【 表 1 】

No	基材 1	洗浄剤	プライマー 1	プライマー 11		プライマー加熱温度	接着剤	底着剤	プライマー	底着剤	基材 2	剥離 テスト	備考
				ARF40%	BLXP							剥離強度 Kg/cm	
1	Pebax® 5533	MEK	Aquace W104	5%	-	70°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	0.5 ~ 1.0	異常接着
2	Pebax® 5533	MEK	Aquace W104	5%	-	90°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	0.5 ~ 1.0	異常接着
3	Pebax® 5533	MEK	Aquace W104	5%	-	100°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	0.5 ~ 1.0	異常接着
10	Pebax® 5533	MEK	Aquace W104	-	5%	90°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>5.0	正常接着
14	Pebax® 5533	MEK	Aquace W104	-	5%	100°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>8.0	正常接着
4	Pebax® 7033	MEK	Aquace W104	5%	-	70°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax ® 5533	0.5 ~ 1.0	異常接着
5	Pebax® 7033	MEK	Aquace W104	5%	-	90°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax ® 5533	0.5 ~ 1.0	異常接着
6	Pebax® 7033	MEK	Aquace W104	5%	-	100°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax ® 5533	0.5 ~ 1.0	異常接着
18	Pebax® 7033	MEK	Aquace W104	-	5%	90°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax ® 5533	>4.0	正常接着
22	Pebax® 7033	MEK	Aquace W104	-	5%	100°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax ® 5533	>4.0	正常接着

【 0 1 9 1 】

10

20

30

【表 2】

No	基材 1	洗浄剤	プライマー	プライマーII		プライマー加熱温度	接着剤	底着剤	プライム	底着剤	基材 2	剥離 テスト	備考
				ARF40%	Dispercoll BL XP 2514							剥離強度 Kg/cm	
7	Pebax® 5533/ 非晶質 Pebax 比 95/5	MEK	Aquace W104	5%	-	90°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>5.0	正常接着
11	Pebax® 5533/ 非晶質 Pebax 比 95/5	MEK	Aquace W104	-	5%	90°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>6.0	正常接着
12	Pebax® 5533/ 非晶質 Pebax 比 90/10	MEK	Aquace W104	-	5%	90°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>7.0	正常接着
26	Pebax® 5533/ 非晶質 Pebax 比 90/10	MEK	-	-	-	-	Aquace W01 + 5%* dispercoll BLXP 2514	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>6.0	正常接着
13	Pebax® 5533/ 非晶質 Pebax 比 85/15	MEK	Aquace W104	-	5%	90°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>7.0	正常接着
27	Pebax® 5533/ 非晶質 Pebax 比 85/15	MEK	-	-	-	-	Aquace W01 + 5%* dispercoll BLXP 2514	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>7.0	正常接着

【 0 1 9 2 】

【表 3】

No	基材 1	洗浄剤	プライマー	プライマーII		プライマー加熱温度	接着剤	底着剤	プライム	底着剤	基材 2	剥離 テスト	備考
				ARF40%	Dispercoll BL XP 2514							剥離強度 Kg/cm	
15	Pebax® 5533/ 非晶質 Pebax 比 95/5	MEK	Aquace W104	-	5%	100°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>10.0	正常接着
16	Pebax® 5533/ 非晶質 Pebax 比 90/10	MEK	Aquace W104	-	5%	100°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>10.0	正常接着
17	Pebax® 5533/ 非晶質 Pebax 比 85/15	MEK	Aquace W104	-	5%	100°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>10.0	正常接着

【 0 1 9 3 】

【表 4】

No	基材 1	洗浄剤	プライマー 1	プライマー 11		プライマー 11 加熱温度	接着剤	被着剤	プライマー 11	洗浄剤	基材 2	剥離 テスト	備考
				ART40%	Dispersant BL YE 2514							剥離強度 Kg/cm	
19	Pebax® 7033/ 非晶質 Pebax 比 95/5	MEK	Aquace W104	-	5%	90°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>5.0	正常接着
23	Pebax® 7033/ 非晶質 Pebax 比 95/5	MEK	Aquace W104	-	5%	100°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>8.0	正常接着
20	Pebax® 7033/ 非晶質 Pebax 比 90/10	MEK	Aquace W104	-	5%	90°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>6.0	正常接着
24	Pebax® 7033/ 非晶質 Pebax 比 90/10	MEK	Aquace W104	-	5%	100°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>8.0	正常接着
21	Pebax® 7033/ 非晶質 Pebax 比 85/15	MEK	Aquace W104	-	5%	90°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>7.0	正常接着
25	Pebax® 7033/ 非晶質 Pebax 比 85/15	MEK	Aquace W104	-	5%	100°C	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax® 5533	>10.0	正常接着

10

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2009/051275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09J11/06 C09J5/02 C09J5/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 896 444 A (ARKEMA SA [FR]; PPG IND EUROP [CH]) 27 July 2007 (2007-07-27) page 3, lines 7-26	1-18
Y	WO 2007/083072 A (ARKEMA FRANCE [FR]; LINEMANN REINHARD [FR]; DHERBECOURT BRUNO [FR]) 26 July 2007 (2007-07-26) page 5, lines 8-30	1-18
Y	WO 98/13406 A (GURIT ESSEX AG [CH]; ROHRER PAUL [CH]; SCHNEIDER DANIEL [CH]) 2 April 1998 (1998-04-02) abstract	1-18
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 janvier 2010		04/02/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Sperry, Pascal

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/051275

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2896444	A	27-07-2007	CA 2637744 A1	26-07-2007
			EP 1973734 A2	01-10-2008
			WO 2007083067 A2	26-07-2007
			US 2008318037 A1	25-12-2008
WO 2007083072	A	26-07-2007	CA 2638027 A1	26-07-2007
			EP 1984469 A2	29-10-2008
			JP 2009524704 T	02-07-2009
			KR 20080096568 A	30-10-2008
WO 9813406	A	02-04-1998	DE 59711789 D1	26-08-2004
			EP 0863930 A1	16-09-1998
			ES 2229385 T3	16-04-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051275

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09J11/06 C09J5/02 C09J5/06		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 896 444 A (ARKEMA SA [FR]; PPG IND EUROP [CH]) 27 juillet 2007 (2007-07-27) page 3, ligne 7-26	1-18
Y	WO 2007/083072 A (ARKEMA FRANCE [FR]; LINEMANN REINHARD [FR]; DHERBECOURT BRUNO [FR]) 26 juillet 2007 (2007-07-26) page 5, ligne 8-30	1-18
Y	WO 98/13406 A (GURIT ESSEX AG [CH]; ROHRER PAUL [CH]; SCHNEIDER DANIEL [CH]) 2 avril 1998 (1998-04-02) abrégé	1-18
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
26 janvier 2010		04/02/2010
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016		Sperry, Pascal

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051275

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2896444	A	27-07-2007	CA 2637744 A1	26-07-2007
			EP 1973734 A2	01-10-2008
			WO 2007083067 A2	26-07-2007
			US 2008318037 A1	25-12-2008
WO 2007083072	A	26-07-2007	CA 2638027 A1	26-07-2007
			EP 1984469 A2	29-10-2008
			JP 2009524704 T	02-07-2009
			KR 20080096568 A	30-10-2008
WO 9813406	A	02-04-1998	DE 59711789 D1	26-08-2004
			EP 0863930 A1	16-09-1998
			ES 2229385 T3	16-04-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4F100 AH03B AK46A AK46C AK51B AL09A AL09C AT00A AT00C BA02 BA03
BA06 CA02B CB10B DE04B EH46B GB74 JA12A JA12C JB16A JB16C
JK06 YY00B
4J040 EF282 EF332 GA05 GA07 GA08 GA14 GA20 GA22 JA02 JA03
JB02 KA02 KA03 KA16 MA10 MB03 NA05 NA08 PA13 PA30